

목질계 바이오매스의 급속 열분해에 의한 바이오오일 생산

이 인 구[†] · 황 경 란

한국에너지기술연구원 청정연료연구단

Production of Bio-Oil from Lignocellulosic Biomass by Fast Pyrolysis

In-Gu Lee[†] and Kyung-Ran Hwang

Clean Fuel Research Department, Korea Institute of Energy Research

Abstract: 우리나라의 신재생에너지 보급계획에 의하면, 2030년에는 신재생에너지 생산량의 30%, 혹은 총 1차에너지 생산량의 3.3%를 바이오에너지가 담당하게 될 것이다. 이러한 목표는 현재 바이오에너지 공급비중의 약 11배에 달하는 것이다. 바이오에너지에는 다양한 종류가 있지만 부존자원 증감추세를 고려할 때 목질계 바이오매스로부터 에너지를 생산 및 보급하는 것이 미래의 바이오에너지 생산목표를 달성하는 데 매우 중요하다. 본 연구에서는 목질계 바이오매스의 효율적인 에너지 전환기술로서 바이오오일 생산기술에 대하여 조사하였다. 바이오오일 생산원리와 수율에 미치는 주요 운전인자를 살펴보고, 실증규모 이상의 기술개발 현황에 대하여 조사하였다. 또한 바이오오일의 특징과 연료로서의 문제점을 해결하기 위한 고품위화(upgrading) 방법들에 대해서도 간략하게 소개하였다.

Keywords: Lignocellulosic biomass, fast pyrolysis, bio-oil, upgrading, bio-refinery

1. 서 론

우리나라는 2030년에 총 1차에너지의 11%를 신재생에너지로 생산한다는 목표를 갖고 있다. 이는 2010년 신재생에너지 공급비중인 2.6%에 비하여 4배 이상 높은 것이다[1]. 신재생에너지의 구성을 살펴보면 2030년 생산 목표량의 30%가 바이오에너지이다. 2010년 생산된 신재생에너지에서 바이오에너지가 차지하는 비중이 11%에 머물러 있으므로 목표를 달성하기 위해서는 앞으로 바이오에너지 생산량을 크게 증가시켜야 할 것이다. 현재 국내에서 상용화 규모로 생산되는 바이오에너지에는 바이오가스, 매립지가스, 바이오디젤, 우드칩, 성형탄, 임산연료, 목재펠릿 등이 있다. 이 중에서 바이오가스와 매립지가스는 인간활동과 산업활동에서 부산물로 발생하는 생분해성 바이오매스를 혐기발효하여 생산하는 연료로서 향후 인구 감소와 산업고도화에 의하여 생산량이 감소할 것

으로 예상된다. 수송용 연료로 이용되는 바이오디젤은 식물성기름과 알코올의 화학반응(trans-esterification)에 의하여 얻는다. 주요 원료는 대두유, 팜유, 자트로파유, 유채유 등인데 생산지가 일부분 곡물 재배지와 겹치고 있다. 우드칩, 성형탄, 임산연료, 목재펠릿 등은 목질계 바이오매스가 원료이므로 식량생산과 재배지가 달라서 충돌은 없으나, 고상이고 에너지밀도가 낮아 운반, 저장, 이용 관련 비용이 높고 취급이 불편한 것이 약점이다. 목질계 바이오매스는 다양한 바이오매스 자원 중에서 가장 풍부한 자원이다. 특히 우리나라의 경우 지난 30년간 추진된 산림녹화사업으로 인하여 해마다 산림바이오매스 부존양이 증가하고 있다. 따라서 목질계 바이오매스로부터 고품위 연료를 경제적으로 생산할 수 있는 에너지 전환기술의 개발 및 보급이 필요한 시점이라 하겠다. 목질계 바이오매스의 에너지 전환기술 중, 최근 주목받는 기술에는 바이오오일 생산 기술이 있다. 바이오오일은 바이오매스를 급속 열분해하여 얻는 액상의 연

[†] 주저자 (E-mail: samwe04@kier.re.kr)

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

료로서 고상 원료에 비하여 에너지밀도가 높아 운반, 저장 비용이 적게 들 뿐만 아니라 액상이므로 취급이 용이하여 연료로서 이용가치가 높다. 본 연구에서는 목질계 바이오매스로부터 바이오오일 생산의 원리, 기술개발 현황, 바이오오일의 연료특성 등을 소개하고자 한다.

2. 바이오오일 생산원리

바이오오일은 고상의 바이오매스를 열분해하여 만든 물질로서 상온, 상압에서 액상이다. 열분해는 공기나 산소와 같은 산화제가 없는 분위기에서 수행되며 반응온도는 500 °C 내외, 반응압력은 일반적으로 상압을 유지한다. 특히 바이오오일을 생산할 목적으로 수행하는 열분해는 반응기 체류시간이 수 초 이내로 매우 짧기 때문에 전통적인 열분해와 구분하여 급속 열분해(fast pyrolysis)라고 불린다. 전통적인 열분해 기술로는 목초액 제조공정과 숯 제조공정(carbonization)이 있으며, 반응기 체류시간이 수십 초에서 수 일에 달한다. 급속 열분해 공정의 반응기 체류시간이 짧은 이유는 열분해에 의하여 생성된 유기물질이 추가적인 반응을 통하여 가스화되거나 탄화되는 것을 방지하기 위함이다. 급속 열분해공정을 비롯한 바이오매스의 열화학적 전환기술들의 반응조건 및 생성물을

Table 1에 요약하였다. 목질계 바이오매스로부터 얻을 수 있는 바이오오일의 최고 수율은 75 wt% 정도이며, 부산물로 bio-char와 가연성 가스가 생성된다.

바이오매스의 열분해 반응기구를 살펴보면 바이오오일 수율을 극대화하기 위한 몇 가지 중요한 운전조건들을 도출할 수 있다. 목질계 바이오매스의 주요 유기성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 그리고 리그닌이다. 이들은 건조기준으로 목질계 바이오매스의 95% 이상을 차지하고 있으며 단량체의 중합에 의하여 생성된 고분자 물질들이다. 열분해는 이들 고분자 물질에 외부에서 열을 가하여 탄소 사슬을 끊음으로서 저분자 물질로 전환하는 과정이라고 말할 수 있다. 바이오매스에 열을 가하면 입자의 표면으로부터 내부로 열이 전달되면서 온도구배(temperature gradient)가 발생한다. 열전달속도가 느려 바이오매스 입자의 온도구배가 상당기간 지속되면 열분해 생성물들 사이에 중합반응(condensation, carbonization)이 일어나서 새로운 고상 물질이 생성된다. 따라서 열전달속도는 바이오오일의 수율을 결정하는 중요한 인자이다. 열전달 속도를 높게 유지하기 위해서는 바이오매스 원료를 충분히 분쇄하여 비표면적을 넓히고, 외부 열원으로부터 원료에 반응열이 골고루 그리고 빠르게 전달될 수 있도록 반응기를 설계해야 한다.

Table 1. 바이오매스의 열화학적 전환기술

기술	반응조건	생성물 수율 (wt%)		
		액상	고상	가스
급속 열분해 (fast pyrolysis)	- 온도: 450~550°C - 압력: 1기압 - 반응기체류시간: 5 s 이내	75	12	13
탄화 (carbonization)	- 온도: 400°C 이하 - 압력: 1기압 - 반응기체류시간: 수십 h	30	35	35
가스화 (gasification)	-온도: 600°C 이상 -압력: 1~50기압 -반응기체류시간: 5 s 이상	5	10	85
연소 (combustion)	-온도: 700°C 이상 -압력: 1기압 -반응기체류시간: 5 s 이상	0	<5	>95

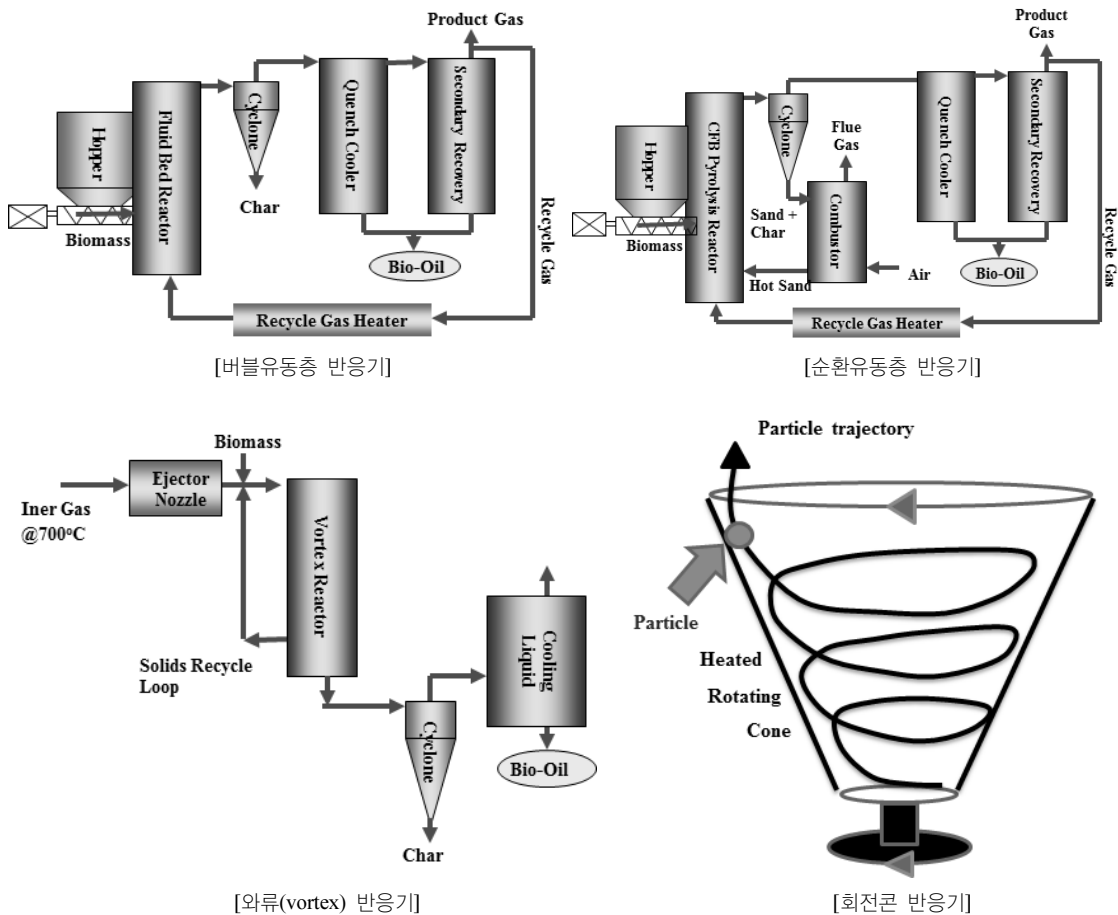


Figure 1. 바이오매스 급속 열분해 반응기 종류.

열전달속도가 높은 바이오오일 생산용 급속 열분해 반응기로는 버블유동층(bubbling fluidized-bed), 순환유동층(circulating fluidized-bed), 그리고 용제형(ablativ, rotating cone, vertex) 반응기들이 있다. Figure 1에 이들 반응기를 포함한 바이오매스의 급속 열분해 장치의 개략도를 도시하였다. 버블유동층 반응기는 고온의 운반가스(carrier gas)가 반응기 내부에 있는 열분해 매질(media)을 가열하고 유동화시켜 반응기에 투입되는 바이오매스 원료와 빠르게 접촉함으로써 열을 전달한다. 고온의 매질이 원료와 신속히 혼합하므로 높은 열전달속도를 기대할 수 있다. 생성물질은 사이클론과 콘테서를 차례로 통과하면서 bio-char, 바이오오일, 그리고 가연성 가스로 분리된다. 일반적으로

바이오오일은 콘테서의 하단에서 얻는다. 가연성 가스는 연소하여 반응열 공급과 원료의 건조에 이용하고, bio-char는 연료나 토양개량제, 활성탄 등과 같은 산업제품 생산의 원료로 이용한다. 버블유동층 반응기는 잘 알려진 반응기로 온도제어가 쉽고 구조가 간단하여 스케일 업이 용이한 장점이 있어 바이오매스 급속 열분해 반응기로 널리 이용하고 있다. 순환유동층 반응기는 열전달 방법에서 버블유동층 반응기와 원리는 같다. 다만, 운반가스 유속이 높아 상당량의 매질이 생성물과 함께 반응기에서 배출된다는 점이 다르다. 반응기에서 배출된 매질은 bio-char와 함께 사이클론에서 분리되어 연소된 다음 반응기에 순환(recycling)된다. 순환유동층 반응기는 버블유동층 반응기에 비하여

Table 2. 주요 바이오매스 급속 열분해 반응기의 특징

반응기 종류	강 점	약 점
버블 유동층	- 온도제어 유리 - Scale-up 용이 - 잘 알려진 기술 - 상용화 운전 중	- 원료 입도 제한 - 대규모에서 열전달 효율 검증 필요
순환 유동층	- 온도제어 유리 - 큰 입도 원료 가능 - 대규모에 유리	- 동력학적 복잡성 - Char 연소가 어려움 - 대규모에서 열전달 효율 검증 필요
용제형 반응기	- 원심력 이용, 높은 열전달	- 대규모에서 열전달 효율 검증 필요 - 원료 입도 제한
진공 고정층 열분해	- 저온 운전 가능	- 바이오오일 수율이 50% 이내로 낮음

다소 복잡하고 운전이 어려우나 비교적 큰 입도의 바이오매스 열분해가 가능하여 대규모 시설에 적합하다. 와류(vortex) 반응기는 고온의 운반가스를 빠르게 분사하여 바이오매스를 동반, 반응기 내부를 나선형으로 통과하면서 열분해를 수행하는 방법으로 열전달 매질이 불필요한 것이 특징이다. 회전콘 반응기는 매질과 원료를 혼합하여 회전하는 고온의 반응기 하단에 투입하여 반응기의 원심력으로 원료가 반응기 표면과 나선형으로 접촉하면서 열분해가 일어나게 하는 방법으로서 운반가스가 필요 없다. 와류 반응기와 회전콘 반응기는 원료와 고온의 반응기 표면이 직접 접촉하여 열전달속도를 극대화한 용제형 반응기로서 높은 수율의 바이오오일을 생산할 수 있는 장점이 있다. 그러나 운전이 어렵고 스케일 업시 효율이 떨어지는 단점이 있다. Table 2에 바이오오일 생산용 급속 열분해 반응기들의 강점과 약점을 정리하였다[2].

바이오오일의 수율에 영향을 미치는 인자로 지금까지 기술한 원료 입도, 반응기 타입 외에도 열분해 생성물의 분리공정이 중요하다[3]. 반응기에서 배출된 고온의 생성물질은 증기상(vapor)과 고상의 bio-char로 구성되어 있다. 증기상은 수증기, 유기물질, 가스로 구성되어 있는데, 유기물질 중에는 화학적 불안정성이 높은 성분이 많아 약간의 환경변화에도 쉽게 고분자 물질이나 가스상 물질로 전환되어 바이오오일 수율을 떨어뜨린다. 따라서 반응기 출구와 콘덴서 사이의 생성물 온도는

이들 부반응을 억제할 수 있는 온도로 유지해야 한다. 또한 bio-char는 증기상 유기물질의 중합이나 가스화 반응에서 촉매 역할을 하기 때문에 가능한 빠르고 효과적으로 분리해야 한다. Bio-char 생성물 분리는 일반적으로 사이클론을 통하여 수행하지만 완전한 분리가 어려울 경우에는 사이클론과 콘덴서 사이에 필터를 설치하기도 한다. Bio-char가 분리된 후 증기상 생성물은 콘덴서에 유입되어 냉각, 응축 과정을 통하여 액상과 가스상으로 분리된다. 콘덴서에서 냉각은 가능한 빠른 속도로 수행해야 액상과 가스상 생성물을 효과적으로 분리할 수 있다. 냉각속도가 느리면 가스와 액상 생성물이 에어로졸을 생성하는데, 일단 에어로졸이 생성되면 일반적인 열교환기로 분리하기 어렵다. 이는 바이오오일 수율을 떨어뜨리는 요인이 된다. 응축된 액상은 콘덴서의 하단에서 수집하고 기상은 타르, 수분 제거과정을 거쳐 연소하여 열분해 반응열로 이용한다.

3. 기술개발 현황

바이오오일 생산기술이 본격적으로 개발되기 시작된 것은 1990년대 중반이며, 현재는 상용화 수준에 이르렀다. 본 장에서는 급속 열분해 반응기 종류별로 실증화 규모 이상의 기술들을 소개하고자 한다.

캐나다의 Dynamotive 사는 1994년부터 바이오

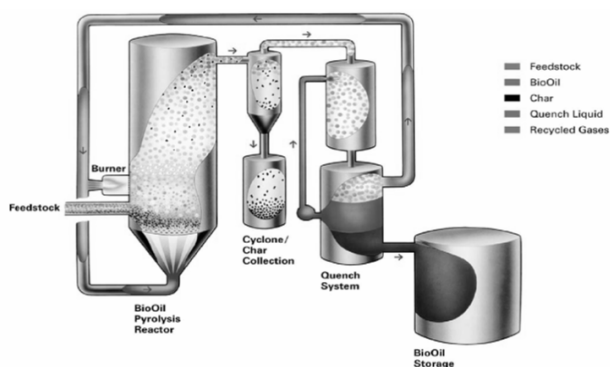


Figure 2. Dynamotive의 바이오오일 생산 공정도(BioTherm)와 400톤/일 장치.

오일 생산 장치 개발에 착수하여 2000년에는 2톤/일 규모의 prototype 장치를 건설하였고, 2003년에는 100톤/일 규모의 실증장치를 건설하였다[4]. 2003년부터는 캐나다 온타리오에 400톤/일 규모의 상용화 장치 개발에 착수하여 2008년 운전에 성공하였다. Dynamotive 사의 400톤/일 규모는 세계 최대 규모의 바이오오일 생산시설이다. Dynamotive사의 바이오오일 생산공정은 BioTherm으로 알려져 있으며 버블유동층 반응기를 채택하고 있다. 상용화 시설에서는 연간 건조기준으로 66000톤의 바이오매스를 처리하여 130000배럴 원유 상당의 바이오오일을 생산할 수 있다. Dynamotive사의 바이오오일 생산 상용화 시설은 200톤/일 반응장치 2기로 구성되어 있으며 초기투자비용은 약 \$13백만이 소요되었다[5]. 생산된 바이오오일은 보일러 연료로 판매되며, 최근에는 수첨공정(hydro-processing)을 통하여 디젤로 생산하는 기술을 개발하였다[4].

미국의 Ensyn 사는 1989년부터 바이오오일 생산공정을 개발해 왔으며 연간 총 5백만 갤런 (18.9백만리터/연) 이상의 바이오오일 생산능력을 갖추고 있다[6]. Ensyn 사의 바이오오일 생산공정은 RTP 공정으로 불리며 순환유동층 반응기를 채택하고 있다. Figure 3에 RTP 공정의 개략도와 75톤/일 처리규모의 급속 열분해 장치 사진을 나타내었다[7]. Ensyn사의 RTP 공정은 석유화학 산업에서의 UOP사의 FCC (Fluid Catalytic Cracking) 공

정과 유사하다. 생산한 바이오오일은 대부분 고급화(upgrading) 과정을 통하여 보일러나 열병합발전소 연료로 이용하고 있다. Ensyn 사는 바이오오일의 부가가치를 높이기 위하여 연료와 더불어 접착제나 식품첨가제, 의약품 원료를 동시에 생산하는 바이오 리파이너리(bio-refinery) 기술을 개발 중에 있다. Ensyn 사는 Tolko Industries와 함께 400톤/일 규모의 RTP 상용화 장치를 Nother Alberta의 High Level에 건설하고 있다. 이 시설의 설계와 엔지니어링은 UOP 사가 맡았다. 주요 사업은 바이오오일 생산과 이로부터 Tolko사에 필요한 열, 전기, 그리고 합판용 접착제를 생산하는 것이다. 또한 Ensyn사는 말레이시아나 인도네시아 등의 동남아 국가들에서 발생하는 팜 부산물이나 사탕수수 부산물로부터 바이오오일을 생산하기 위하여 UOP 사와 함께 이들 국가에 RTP 프로젝트를 추진하고 있다. 이러한 프로젝트를 통하여 향후 10년 동안 말레이시아에 29기의 RTP 시설을 건설하여 연간 7.7백만 톤의 팜 부산물을 처리하여 3.8백만 톤의 바이오오일을 생산할 계획을 갖고 있다.

네덜란드의 BTG 사는 회전콘 반응기를 채택한 바이오오일 생산 공정을 개발하였다[8]. 회전콘형 반응기는 운반가스가 불필요하여 생산물 분리공정을 최소화할 수 있는 장점이 있고, 부산물로 발생하는 가스의 발열량이 높아 바이오매스 원료의 건조에 효율적으로 이용할 수 있다. BTG 공정은

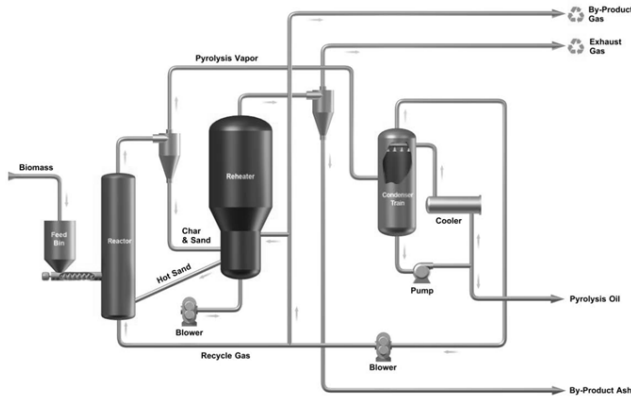


Figure 3. Ensyn의 바이오오일 생산 공정도(RTP)와 75톤/일 장치.

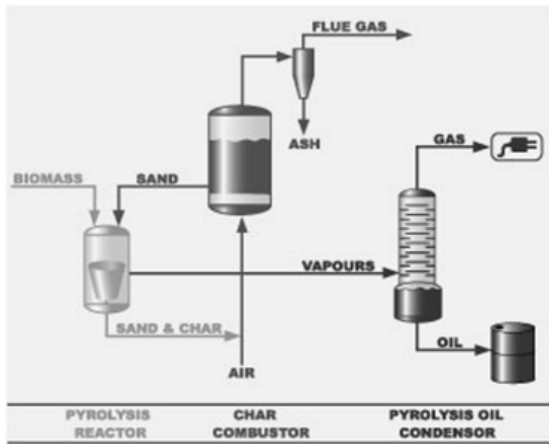


Figure 4. BTG의 바이오오일 생산 공정도와 장치.



급속 열분해 가스를 연소하여 바이오매스 원료의 수분함량을 50 wt%에서 10 wt%로 줄일 수 있다고 한다. Figure 4에 BTG사의 바이오오일 생산공정 및 시설을 나타내었다. 이 급속 열분해 장치는 1994년 처음 개발에 착수하여 2000년 200 kg/h 파일럿 장치를 개발하였고, 현재 실증화 장치를 개발 중이다.

캐나다의 Pyrovac사는 이동형 반응기를 탑재한 바이오오일 생산 장치를 개발하였다. 현재 Quebec에 72톤/일 처리규모의 급속 열분해 실증장치를 보유하고 있다[9]. 장치는 경우에 따라서는 반탄화(torrefaction) 모드로 운전이 가능하도록 설계되어 있는 것이 특징이다. 실증장치의 건설기간은 1999

년부터 2002년이고 건설비용은 15백만 달러로 알려져 있다. 처리 가능한 바이오매스 최대 입도는 20 mm로 다른 공정에 비하여 큰 편이다. Figure 5에 Pyrovac사의 이동형 급속 열분해 반응장치 공정도를 도시하였다.

바이오매스의 급속 열분해장치는 비교적 시스템이 간단하고 부산물을 연소하여 공정에너지로 충당할 수 있기 때문에 외부 열원 없이도 운전이 가능하다. 게다가 주 생성물인 바이오오일은 원료인 바이오매스에 비하여 에너지밀도가 높고 액상이므로 운반, 저장, 연료이용 과정이 비교적 편리하고 경제적이다. 이러한 이유로 인하여 최근에는 이동식 바이오오일 생산 장치(portable unit)

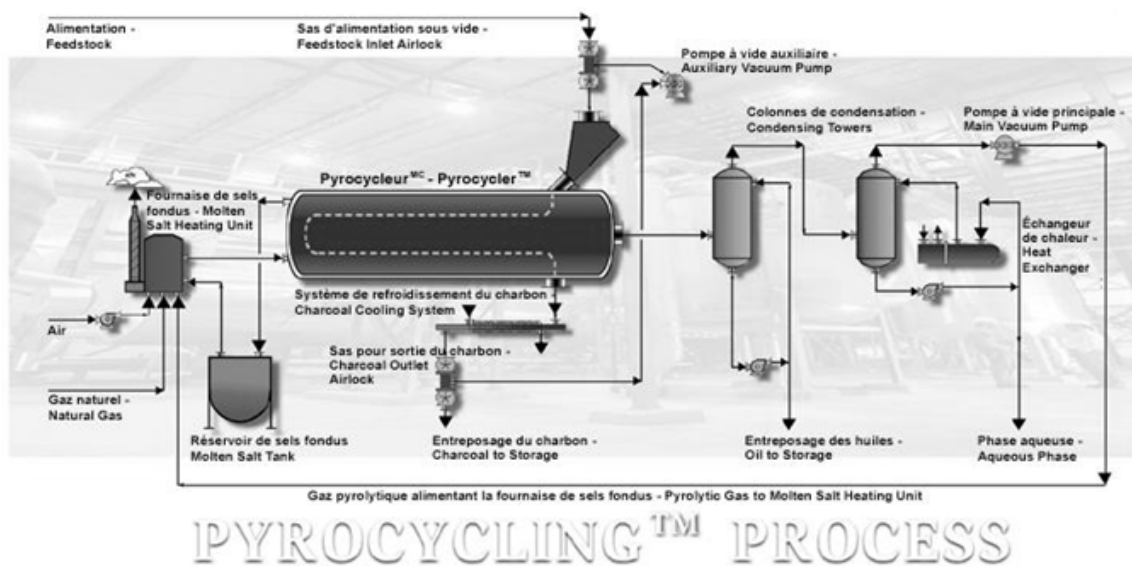


Figure 5. Pyrovac의 이동식 급속 열분해 공정도.

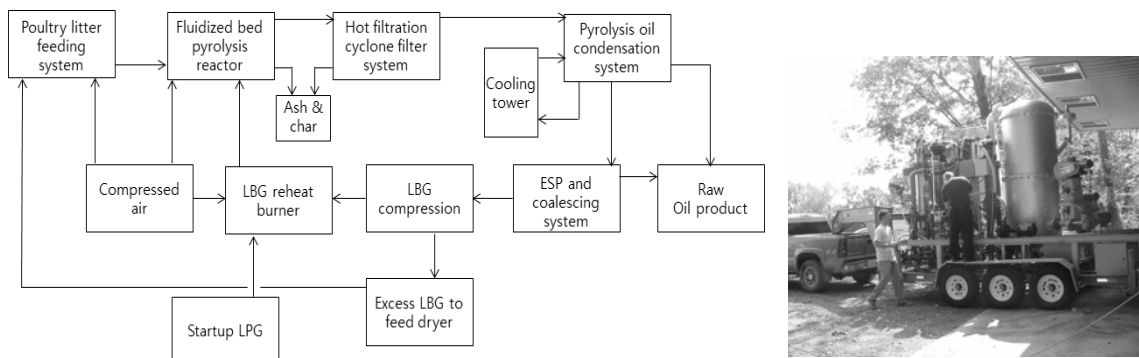


Figure 6. Virginia Tech의 이동식 바이오오일 생산 공정도 및 장치.

가 개발되고 있다. 미국의 Virginia Tech 사에서는 Figure 6과 같은 이동식 급속 열분해 실증장치를 개발하였다[10]. 이 장치는 버ଳ유동층 반응기를 장착하였고, 가금류 축분의 열분해 처리용으로 이용하고 있다. 열분해 반응열은 부산물로 발생하는 합성가스를 연소하여 충당하고 있다. 생산된 바이오오일은 연소로 연료로 이용하고 char 부산물은 유기질 비료 생산용 원료로 쓰이고 있다. Virginia Tech 사는 향후 약 10톤/일 규모의 열분해 장치를 다수 제작하여 농장에 보급할 계획을 갖고 있다. 상기의 예로부터 살펴본 바와 같이, 바이오오일

생산 기술은 다양한 반응기 형태로 개발되어 상용화를 앞두고 있다. 이외에도 많은 기업과 연구기관에서 파일릿 규모 이상의 바이오오일 생산기술을 개발하고 있으며, Table 3에 주요 기술 현황을 정리하였다[11].

4. 바이오오일 특징

목질계 바이오매스로부터 생산한 바이오오일은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등이 열분해되어 만들어진 산화 유기화합물이 고농도로 물과

Table 3. 파일럿 규모의 바이오매스 급속 열분해 기술

반응기 종류	용량(건조 바이오매스)	기업	생산품
버블유동층	400 kg/h (11 t/d)	Dynamotive, Canada	연료
	250 kg/h (6.6 t/d)	Wellman, UK	연료
	20 kg/h (0.5 t/d)	RTI, Canada	연료
순환유동층	1500 kg/h (40 t/d)	Red Arrow, WI Ensyn design	식품 첨가제, 화학물질
	1700 kg/h (45 t/d)	Red Arrow, WI Ensyn design	식품 첨가제, 화학물질
	20 kg/h (0.5 t/d)	VTT, Finland Ensyn design	연료
회전콘	200 kg/h (5.3 t/d)	BTG, Netherlands	연료
진공	3500 kg/h (93 t/d)	Pyrovac, Canada	연료
기타	350 kg/h (9.3 t/d)	Fortum, Filnad	연료

혼합된 물질이다. 현재까지 바이오오일에는 300 종이 넘는 유기화합물이 존재하는 것으로 확인되었다[12]. Table 4는 바이오오일에 존재하는 유기화합물을 종류에 따라 분류한 예이다. 리그닌 열분해로부터 생성된 phenolics 종류가 가장 많고 다음으로 ketones, oxygenates, steroids 순으로 많이 존재함을 알 수 있다[13]. 주요 유기화합물의 최대 수율을 Table 5에 나타내었다. 셀룰로오스 단량체인 levoglucosan이 가장 많이 포함되어 있고 이어서 aldehydes, acids, alcohols 순서로 많이 존재하는 것을 알 수 있다.

바이오오일의 연료특성은 바이오매스 원료의 종류, 상태, 그리고 급속 열분해 반응조건에 의하

Table 4. 바이오오일에 존재하는 주요 유기화합물 그룹

그룹	존재 수
Acids	12
Sugars	8
Aldehydes	5
Esters	1
Alcohols	4
Ketones	32
Phenolics	56
Oxygenates	16
Hydrocarbons	6
Steroids	15

여 결정되며 대표적인 예를 Table 6에 나타내었다. 일반적으로 바이오오일은 검은 갈색에 연기냄새를 갖는다. 다량의 유기산이 용존되어 있으며

Table 5. 바이오오일에 존재하는 주요 유기화합물의 최대 수율

유기화합물	수율 (wt%)	유기화합물	수율 (wt%)
Levoglucosan	30.4	Formaldehyde	2.4
Hydroxyacetaldehyde	15.4	Phenol	2.1
Acetic acid	10.1	Propionic acid	2.0
Formic acid	9.1	Acetone	2.0
Acetaldehyde	8.5	Methylcyclopenten-ol-one	1.9
Furfuryl alcohol	5.2	Methyl formate	1.9
Catechol	5.0	Hydroquinone	1.9
Methyl glyoxal	4.0	Acetol	1.7
Ethanol	3.6	Angelica lactone	1.6
Cellobiosan	3.2	Syringaldehyde	1.5
1,6-Anhydroglucofuranose	3.1	Methanol	1.4
Fructose	2.9	1-Hydroxy-2-butanone	1.3
Glyoxal	2.8	3-Ethylphenol	1.3

Table 6. 목질계 바이오매스의 급속 열분해로부터 얻은 바이오오일의 물성

항 목	물 성	항 목	물 성
색	검은 갈색, 검정색	원소분석 (수분제외)	(wt%)
냄새	자극성의 연기 냄새	C	55.3~63.5
수분함량	15~40 wt%	H	5.2~7.0
pH	2.5~3.8	N	0.07~0.39
밀도	1.11~1.25 g/cc	S	0.00~0.05
		O	balanced
점도(42℃)	25~1000 cP	Ash	0.03~0.50
열량(HHV)	16~23 MJ/kg	용해도	(wt%)
유동점	-23 ℃	Hexane	1
동점도(20 ℃)	70~80	Toluene	16
		Acetone	> 99
		Acetic acid Ash	> 99
기타	- 상온에서 유동적이나 화학적으로 불안정 - 정치시간 증가에 따라 점도 증가, 휘발성 감소, 상분리하므로 운반, 저장에 주의		

Table 7. 연료로서 바이오오일의 이용 과정에서 예상되는 문제점과 개선방법

물 성	문제점	개선방법
고형분	연료 운송 파이프 폐쇄, 연소 트러블(연소재, 일산화탄소 농도)	필터링을 통한 제거
알칼리 급속	보일러, 엔진, 터빈 등 연소장치 스케일 형성, 부식	고온 증기상 필터링
낮은 pH	용기나 파이프 부식	부식에 강한 재질 이용
높은 온도 민감도	온도변화에 쉽게 고분자화되어 장치 폐쇄	적절한 냉각장치 도입
높은 점도	파이프에서 높은 압력강하 유발	낮은 온도 가열, 물이나 메탄올 등의 용매 첨가
수분 함량	다른 물성에 영향	수분함량 최적화
불균일성	상분리	메탄올이나 에탄올과 혼합

로 pH 값은 3 정도로 낮고 거대분자들로 인하여 점도는 높은 편이다. 밀도는 순수한 물보다 높은 1.2 g/cc 내외이고 발열량은 4500 kcal/kg 정도로 목질계 바이오매스보다 높다. 따라서 바이오오일은 액상이면서 에너지밀도가 목질계 바이오매스의 4배 이상 높아 운반, 저장 비용이 적게 드는 장점이 있다. 반면, 바이오오일에는 활성산소가 많이 포함되어 있어 화학적으로 불안정하여 상온에서도 일부 유기화합물이 중합반응을 일으켜 고형물이 생성된다. 원소분석을 통하여 도출한 바이오오일의 화학식은 $\text{CH}_{1.9}\text{O}_{0.7}$ 로 산소함량은 46 wt%이다[11]. 이는 목질계 바이오매스의 산소함량 42

wt%와 유사한 수치이다. 바이오오일의 산소 상당 부분은 물로 존재한다. 바이오오일의 수분함량은 바이오매스 원료의 수분함량에 비례하여 높아지는데, 급속 열분해 과정에서 탈수반응으로 인하여 수분이 새로이 생성되므로 바이오오일에는 최저 15 wt% 정도의 수분이 포함되어 있다. 바이오오일의 수분함량은 밀도, 점도, 발열량 등 모든 물성에 영향을 미치므로 바이오매스 원료의 수분함량을 적절히 제어하는 것이 중요하다. 일반적으로 연료 용도로 바이오오일을 생산할 경우에는 바이오매스 원료의 수분함량을 10 wt% 이하로 유지하는 것이 바람직하다[2].

연료로서 바이오오일은 Table 7과 같은 여러 가지 기술적 문제를 갖고 있기 때문에 고급화(upgrading) 과정을 통한 물성 개선이 필요하다[14]. 바이오오일 upgrading 기술은 물리적 방법과 화학적 방법이 있다. 물리적 방법으로는 바이오오일에 존재하는 고형분을 제거한 후 디젤이나 병커유와 혼합하여 에멀전유를 제조하는 방법이며[15], 보일러 연료 생산을 목적으로 한다. 화학적 방법으로는 바이오오일을 가스화하여 가연성 합성가스를 제조한 후 합성반응을 통하여 메탄올, DME(dimethyl ether), 디젤 등과 같은 연료를 제조하는 방법과 액상에서 수소화 반응이나 제올라이트 촉매 크래킹(cracking) 반응을 통하여 디젤 등의 액상 연료를 제조하는 방법 등이 있으며, 주로 수송용 연료 생산을 목적으로 한다[13].

5. 결 론

본 연구에서는 목질계 바이오매스의 급속 열분해에 의한 바이오오일 생산기술의 원리와 기술개발 현황, 그리고 바이오오일의 연료특징 및 upgrading 방법에 대하여 조사하였다. 바이오오일 수율을 극대화하기 위해서는 목질계 바이오매스의 비표면적이 가능한 넓어야 하고 반응열이 원료에 균일하면서도 빠르게 전달되어야 한다. 또한 생성물로부터 고형분(bio-char)을 고온에서 완전히 분리하고 신속한 냉각을 통해 바이오오일과 가스 부산물을 분리하는 것이 중요하다. 바이오오일 생산기술은 상용화 수준에 이르렀으며 대규모 시설에서는 버블유동층 반응기와 순환유동층 반응기가 주로 이용되고 있다.

생산된 바이오오일은 목질계 바이오매스에 비하여 에너지 밀도가 4배 정도 높고, 액상으로서 운반, 저장 이용 관련 비용이 적게 드는 장점이 있다. 또한 바이오오일의 물리/화학적 업그레이드를 통해 산업용 보일러의 연료나 수송용 연료로 이용할 수 있으며, 이러한 연료뿐만 아니라 접착제, 첨가제 및 의약품 원료 등을 생산하는 바이오 리파이너리(bio-refinery) 기술의 플랫폼으로 활용할 수

있다.

바이오오일 생산을 위한 급속 열분해 장치는 비교적 간단하고 부산물인 합성가스를 연소하여 열분해에 필요한 반응열을 직접 공급할 수 있으므로, 최근에는 이동식 바이오오일 생산장치가 개발되고 있다. 더구나, 바이오매스 발생 환경에 따라서는 이동식 장치가 중앙집중식 장치에 비하여 더 경제적인 바이오오일 생산기술로 평가받고 있다. 국내 주요 목질계 바이오매스인 산림 바이오매스의 경우, 산악지역에 위치해 있고 대부분 소경재로서 수집, 운반비용이 높아 연료로서 경제성이 떨어지므로 이를 극복하는 방법으로 이동식 바이오오일 생산장치를 개발하여 이용하는 방안을 고려해볼 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. 허중수, 2012에너지 통계 핸드북, 에너지관리공단, 2012. 03.
2. A.V. Bridgwater, D. Meier, and D. Radlein, An overview of fast pyrolysis of biomass, *Organic Geochemistry*, **30**, 1479 (1999).
3. A.V. Bridgwater and G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1 (2000).
4. <http://www.dynamotive.com/>
5. DynaMotive Energy Systems Corporation, DynaMotive Energy Systems Presentations to CONEG/NRBP/USFS and Others, in Bio-Oil Briefing, August 16, 2002, Concord, NH, Northeast Regional Biomass Program, USA.
6. D. C. Boulard, Ensyn RTP™ Bio-refinery, in Bio-Oil Briefing, August 16, 2002, Concord, NH, Northeast Regional Biomass Program, USA.
7. <http://www.ensyn.com/>
8. <http://www.btg.com/>
9. Pyrovac, Pyrolysis oil and biochar production in Quebec, 2011. 05. 19.

10. F.A. Agblevor, D. Grysko, and K. Revelle, Pyrolysis technology: Environmentally friendly solution to nutrient management in the Chesapeake Bay, Virginia Tech, Virginia, USA, 2010. 11. 10.
11. M. Ringer, V. Putsche, and J. Scahill, Large-scale pyrolysis oil production: A technology assessment and economic analysis, NREL Technical Report NREL/TP-510-37779, November, 2006.
12. E.J. Soltes and T.J. Elder, Pyrolysis, I.S. Goldstein ed. Organic chemicals from biomass, Boca Raton, FL: CRC Press, 1981, 63.
13. T. Bridgwater, Fast pyrolysis based bioferries, ACS, Washington DC, 31 August 2005.
14. D. Mohan, C.U. Pittman. Jr., and P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy & Fuels*, **20**, 848 (2006).
15. M. Ikura, M. Stanciulescu, and E. Hogan, Emulfication of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel, *Biomass and Bioenergy*, **24**, 221 (2003).

저자소개



이 인 구

1993 서울시립대학교 화학공학과 학사
 1995 서울대학교 화학공학과 석사
 2009 한국과학기술원 생명화학 공학과 박사
 1995 쌍용정유 BTX 생산부 엔지니어
 1996~현재 한국에너지기술연구원 책임연구원



황 경 란

1998 전남대학교 환경공학과 학사
 2000 전남대학교 환경공학과 석사
 2012 한국과학기술원 생명화학 공학과 박사
 2003~현재 한국에너지기술연구원 청정연료연구단 선임연구원